

No English title available.

Veröffentlichungsnr. (Sek.) DE4445767
Veröffentlichungsdatum : 1996-06-27
Erfinder : STEPHAN KURT [CH]; MERKEL JUERGEN [CH]
Anmelder : HUBER & SUHNER AG [CH]
Veröffentlichungsnummer : ☐ DE4445767
Aktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) DE19944445767 19941221
Prioritätsaktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) DE19944445767 19941221
Klassifikationssymbol (IPC) : B29C65/68
Klassifikationssymbol (EC) : B29C61/06, B29C61/06B2
Korrespondierende Patentschriften AU4170196, ☐ WO9619334

Bibliographische Daten

The invention relates to shrinkable items, especially flexible, highly heatstable items, like shrink-fit sleeves, foils or tubes for repairing or making insulation, cables pipes, electrical conductors and corrosion protection covers which can be used in a number of applications for heat and chemical-resistant coverings, e.g. as protective sleeves for cables and splices in insulation, corrosion-protection casings from pipes and lines and the like or for the repair of damaged insulation, especially overhead lines. The shrinkable items, which consist of a substrate of a heat-shrinkable, radiation cross-linked thermoplastic material coated on at least part of one side with an adhesive sealant which remains free-flowing when heated, is distinguished in that the plastic substrate is cross-linked in the virtual absence of oxygen.

Daten aus der **esp@cenet** Datenbank - - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 44 45 767 A 1**

51 Int. Cl.⁶:
B 29 C 65/68

21 Aktenzeichen: P 44 45 767.7
22 Anmeldetag: 21. 12. 94
43 Offenlegungstag: 27. 6. 96

DE 44 45 767 A 1

71 Anmelder:

Huber & Suhner AG Kabel-, Kautschuk-,
Kunststoffwerke, Herisau, CH

74 Vertreter:

Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser,
Anwaltssozietät, 80538 München

72 Erfinder:

Stephan, Kurt, Herisau, CH; Merkel, Jürgen,
Herisau, CH

56 Entgegenhaltungen:

DE 42 00 251 A1
DE 38 44 232 A1
DE 38 31 996 A1
DE 35 15 804 A1
DE 27 09 743 A1

VOIGT, H.U.: Über das Vernetzen von Polyolefinen.
In: Kautschuk + Gummi, Kunststoffe, 34. Jahrgang,
(1981), H. 3, S. 197-206 (insb. S. 204, rechte Spalte, 2.
Absatz;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Schrumpfbarer Artikel

57 Es wird ein schrumpfbarer Artikel, der eine Unterlage aus einem in der Wärme schrumpfbaren, strahlenvernetzten, thermoplastischen Kunststoff aufweist, die einseitig mindestens teilweise mit einem klebenden Dichtmittel beschichtet ist, das in der Wärme fließfähig bleibt, ein Verfahren zu seiner Herstellung und vorteilhafte Verwendungsmöglichkeiten beschrieben. Der schrumpfbare Artikel soll höheren Ansprüchen, insbesondere hinsichtlich Thermostabilität, Korrosionsfestigkeit und Flexibilität genügen. Zu diesem Zweck wird vorgeschlagen, die Kunststoffunterlage unter annähernd vollständigem Ausschluß von Sauerstoff zu vernetzen.

DE 44 45 767 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 96 602 026/327

12/24

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Schrumpfstückel, insbesondere auf flexible, hochthermostabile Schrumpfstückel, wie aufschraumpfbare Manschetten, Folien oder Schläuche zum Reparieren oder Herstellen von Isolationen, Kabeln, Rohren, elektrischen Leitern und Korrosionsschutzhüllen, die in einer Vielzahl von Anwendungen zur thermisch-, chemisch-resistenten Ummantelung, wie z. B. als Schutzhülle von Kabeln und Spleißteilen von Isolationen, als Korrosionshüllen von Rohren, Pipelines und Leitungen und dergleichen oder zur Reparatur beschädigter Isolationen, insbesondere von Freileitungen, eingesetzt werden können.

Aufschraumpfbare Ummantelungen und Wrap-Arounds für ähnliche Zwecke gibt es in verschiedenen spezifischen Ausführungen, die vornehmlich der Funktion einer schlauchförmigen Umhüllung aus schraumpfbaren, vernetzten Polymercompounds entsprechen. Bei der Anwendung werden diese Umhüllungen entweder über das freiliegende Ende des zu umhüllenden Gegenstandes aufgeschoben, oder der zu umhüllende Gegenstand wird im Schalensystem ummantelt. Im ersten Fall ist die Anwendung auf jene Fälle eingeschränkt, in welchen der zu umhüllende Abschnitt ein freiliegendes Ende aufweist. Diese Art von partieller Ummantelung kann ferner nur für begrenzte Dimensionsgrößen hergestellt und verwendet werden, wobei beträchtliche Schwierigkeiten in der Form und/oder den großen Dimensionen oder Durchmessern der zu umhüllenden Artikel liegen. Außerdem sind allgemeine Kombinations-, Struktur- und Verbundschwächen solcher heterogener Systeme zu verzeichnen, die im Fall des Korrosionsschutzes, der Isolation oder anderweitiger Schutzhüllen zu beträchtlichen Schäden führen können.

Bei bekannten Wrap-Around treten große Schwierigkeiten im unbefriedigenden Gefügeverbund (Undichtigkeit, Unverträglichkeit mit Unterlage) sowie in der hohen thermischen Belastung im Schrumpfprozeß für die Umhüllung der fixierten, unflexiblen, mechanischen Verbindungen auf; auch sind diese Wrap-Arounds im allgemeinen unförmig und schwer handhabbar. Im allgemeinen sind Wrap-Around-Umhüllungen vielseitiger verwendbar als schlauchförmige Umhüllungen, da sie auch für Rohre und Leitungen mit großem Durchmesser ohne freiliegendes Ende eingesetzt werden können, und werden daher üblicherweise bevorzugt.

Bekannte mechanische oder teilweise aufschraumpfbare Verschlusssysteme können nach dem Aufbringen sehr leicht beschädigt werden, wobei die auf herkömmliche Weise vereinten Verbindungen beim Aufbringen der Schalen oder Bänder (US-Patent 4.200.676) oft verrutschen und aufgrund der Steifigkeit der aufgeschraumpften Umhüllung zu latenten Spannungen im System führen. Diese Umhüllungssysteme sind deshalb weniger geeignet, da sie Schwachstellen im Verbund aufweisen, die vornehmlich durch die verschiedenen Dimensionen von Kabeln, Leitungen, Rohren und anderen Körpern hervorgerufen werden.

Die bekannten schraumpfbaren Artikel, Bänder und Folien bestehen im allgemeinen aus einem bekannten, meist elektrisch isolierenden Schrumpfmateriale, insbesondere aus einer thermoplastischen, (strahlen)vernetzten Kunststoffunterlage, welche einseitig an zwei gegenüberliegenden Randflächen mit einem Selbstkleber versehen ist, während die freie Fläche zwischen den mit Selbstkleber beschichteten Rändern mindestens teilweise mit einem Heißkleber bekannter Art beschichtet ist. Eine Folie dieser Art ist z. B. in EP-A1-0 100 170 beschrieben.

Obwohl die Erzeugnisse des Stands der Technik bereits für verschiedene Anwendungsgebiete genügen, bestehen für andere Zwecke höhere Ansprüche an Thermostabilität, Korrosionsfestigkeit und Flexibilität.

Aufgabe der Erfindung war es daher, einen schraumpfbaren Artikel zu entwickeln, der diesen höheren Ansprüchen genügt.

Ausgedehnte Forschungsarbeiten haben zur Erkenntnis geführt, daß diese Eigenschaften weitgehend von der Homogenität der Vernetzung abhängen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die obige Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß man die Vernetzung des Schrumpfmateriale, d. h. des als Unterlage dienenden schraumpfbaren Polymers, unter Ausschluß von Sauerstoff, z. B. in einer inerten Gasatmosphäre, vorzugsweise in einer Stickstoff- oder Edelgasatmosphäre, oder im Vakuum vornimmt.

Der erfindungsgemäße schraumpfbare Artikel ist im Patentanspruch 1 definiert. Die Erfindung bezieht sich ferner auf einen schraumpfbaren Bandabschnitt wie in Patentanspruch 2 definiert, auf ein Verfahren zur Herstellung solcher Artikel und auf die Anwendung derselben, wie in den Patentansprüchen 3 und 4 definiert.

Besondere Ausführungsformen der Erfindung sind in den abhängigen Patentansprüchen festgehalten.

Als Unterlagematerialien für die Herstellung der schraumpfbaren Artikel, Bänder, Folien, Manschetten und dergleichen eignen sich alle temperatur- und witterungsbeständigen, thermoplastischen Kunststoffe und -blends, die üblicherweise z. B. zu elektrischen Isolationen verwendbar sind, die sich durch Vernetzen, Kaltstrecken und/oder Warmstrecken derart verändern lassen, daß sie beim Erwärmen durch das Rückerinnerungsvermögen definiert schrumpfen. Kunststoffblends dieser Art sind dem Fachmann bekannt und basieren z. B. auf Polyolefin, einer Polyolefinmischung oder einer Mischung aus einem Polyolefin mit einem Olefincopolymer mit einem Elastomer oder mit einer Mischung aus beiden. Materialien, die für gewöhnlich als unter Wärmeeinwirkung sich rückstellende Polymere verwendet werden, sind unter anderem, aber nicht ausschließlich, Polyolefine, gesättigte oder ungesättigte Polymere, Polyacrylat, Co-blends wie z. B. Polyäthylenterephthalat, Copolymere von Äthylen, Propylen und Buten-1 sowie Polyvinylhalogenide usw. Andere Polymere, die sich als nützlich erweisen können, sind polymerisierte Fluorkohlenwasserstoffe, Polysiloxane und thermoplastische Fluorcarbone, Isoprenisobutylenopolymere, Butadienacrylnitrilcopolymere, Butadienstyrolcopolymere, Polychloropren, Polybutadien, Polyisopren, Naturkautschuk, weichgestelltes Polyvinylchlorid, Polybuten, Polyurethane, Äthylen/Propylen-Kautschuk (EPDM), Polyurethane usw. oder Mischungen aus gewissen Elastomeren mit Polyolefinen, z. B. Polyäthylene, Polypropylene, verschiedene Äthylen- und Propylen-Copolymere, wie z. B. Äthylenäthylacrylat- oder Äthylenvinylacetat-Copolymere, in denen die vom Äthylenmonomer abgeleiteten Grundeinheiten vorherrschend sind (z. B. zu rund 80% bis 97%) sowie Mischungen solcher Copolymere mit Polyäthylen. Gute Resultate werden z. B. mit Blendmischungen verschiedener Acrylatcopolymere/LDPE/EPDM erzielt.

Zur Herstellung und Reparatur von Leitungen, Kabeln, Rohren und Korrosionsschutzsystemen werden im allgemeinen schrumpfbare Folien, Bänder und Schläuche bevorzugt, welche die erwünschte Schrumpffähigkeit aufweisen. Die zur Herstellung dieser Schrumpfstücke verwendeten Compoundgemische können bekannte Zusätze wie Haftvermittler, Vernetzungsbeschleuniger, Farbpigmente, Alterungsschutzmittel, Pilzschutzmittel und andere Konservierungs- und Hilfsmittel enthalten. Das Polymer wird vernetzt, wobei im Falle eines Polyolefins eine Vernetzung zwischen 25% und 80% bevorzugt wird, insbesondere zwischen 45% und 70%. Dabei kann der Vernetzungsgrad eines bestimmten Kunststoffes durch Lösungsmittelextraktionsprüfungen definiert werden, die unter standardisierten Bedingungen an Proben des Kunststoffes durchgeführt werden. Bei einer nicht erfolgten Vernetzung wird ein für den Kunststoff geeignetes Lösungsmittel den Kunststoff vollständig auflösen, während ein Kunststoff, der in einem derartigen Versuch keinen Gewichtsverlust erleidet, als zu 100% vernetzt betrachtet wird. Zwischenstufen des Vernetzungsgrades werden durch entsprechende prozentuale Gewichtsverluste angezeigt.

Diese Polymere oder Copolymermischungen werden unter Ausschluß von Sauerstoff in Inertgasatmosphäre und/oder im Vakuum mit Elektronen- und Gamma-Strahlen vernetzt, wobei die Abbau- und Aufbaumechanismen je nach Rezepturkombination durch Aktivierung und Selektivität definiert fixiert werden. Das heißt, daß nur unter Sauerstoffausschluß eine primäre Ozonbildung unterbunden wird, womit der definierte Aufbaumechanismus gegenüber dem Sekundärspaltmechanismus favorisiert wird.

Bei den bisherigen Vernetzungen in Gegenwart von Sauerstoff, üblicherweise in Luft, werden in schrumpfbaren Polymer-Copolymer-Compounds die Sekundärfolge-Rekombinationsmechanismen kinetisch durch Seitenkettendegradation und Primärspaltkomponenten begünstigt, wie dies bei Vernetzung unter Vakuum/Gamma-Strahlung bestätigt wird. Unter Sauerstoffausschluß entfallen diese unerwünschten Erscheinungen.

Das unter Ausschluß von Sauerstoff hochvernetzte Schrumpfsystem läßt sich aufgrund der außerordentlichen Thermostabilität, Flexibilität, chemischen Resistenz und leichten Verarbeitbarkeit über ein breiteres Anwendungsspektrum für Korrosionsschutz und Isolationsbereiche einsetzen, als es bisher mit herkömmlichen Systemen möglich war. Bei der erfindungsgemäßen aufschrumpfbaren, flexiblen, korrosionsbeständigen Ummantelung wird der Vorteil des heterogenen Verbundes einer Sandwichstruktur verknüpft mit der außerordentlichen hoch thermo- und chemisch-stabilen Vernetzungsmorphologie einer Vernetzung unter Sauerstoffausschluß genutzt. Diese Ummantelung weist allgemein Festigkeits- und Beständigkeitseigenschaften auf, die denen einer mechanischen, schlauchförmigen Muffe oder Manschette weit überlegen sind und somit in Korrosionsschutz und Isolation zu einer zusätzlichen Stabilität des Systems führt.

Zur Herstellung der Schrumpfstück-Grundzusammensetzung, dem sogenannten Compound, können die in Fachkreisen bekannten und bewährten Verfahren eingesetzt werden. Besonders gute Resultate werden erhalten, wenn das oder die Grundpolymere in einer Extruderschnecke erwärmt und im Split-Feed-Prozeß gemischt werden, wobei gewisse Hilfsstoffe, wie z. B. ein heteropolarer Haftvermittler und Phlegmatisierungsmittel eingearbeitet werden und dem Gemisch in der Schmelze mit weiteren Hilfsstoffen zugemischt werden, die Schmelze sodann gekühlt und zu einem lagerfähigen Granulat verarbeitet wird. Dieses Granulat wird zur Herstellung der schrumpfbaren Artikel wieder im Extruder geschmolzen und z. B. durch eine Breitschlitzdüse, zu Folien, Bändern, Manschetten und dergleichen gewünschter Stärke extrudiert, thermoplastisch oder thermoelastisch auf bekannte Weise kalt- oder warmgestreckt und vororientiert. Die je nach Vororientierung vorgängige oder nachfolgende Vernetzung kann auf verschiedene Weise erfolgen, z. B. durch Strahlung, insbesondere von Elektronen- oder Gamma-Strahlen unter Ausschluß von Sauerstoff, insbesondere unter Inertgas oder Vakuum. Die spezifisch erforderliche Strahlendosis richtet sich nach der gewünschten Wärmestandfestigkeit, dem Compound und dem Reckungsverhältnis sowie dem gewünschten spezifischen Schrumpfverhalten.

Für die Anwendung des vorliegenden schrumpfbaren Artikels, z. B. zum Aufbringen einer formschlüssigen Ummantelung eines Gegenstandes zwecks Reparatur, Isolation oder Anbringen einer Schutzhülle, wird der derart erhaltene schrumpfbare Artikel, z. B. Band, Folie, Manschette oder Bandage, auf einem Haspel aufgespult und anschließend in einer Beschichtungsvorrichtung einseitig mindestens partiell mit einem Dichtmittel im allgemeinen einem Heißkleber in der erforderlichen Schichtdicke in vorbestimmten Regionen beschichtet.

Zur Beschichtung der Unterlage können Dichtmittel, wie Heißkleber, Reaktivkleber, Mastic oder aushärtende Zweikomponentensysteme und wärmeresponsive Einkomponentenkleber verwendet werden. Solche Produkte sind dem Fachmann bekannt und sind im Handel erhältlich. Klebstoff und Komponentensysteme führen zu einer Erhöhung der Stabilität und einer Verbesserung der thermischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften im Verbund.

Beispiele für geeignete Dichtmittel sind Hot-Melt-Kleber, für die in diesem Anwendungsbereich umfangreiche Erfahrungen vorliegen. Wie den Fachleuten jedoch bekannt sein dürfte, können viele heterogene Systeme, die organischer oder anorganischer Natur sein und bei Umgebungstemperatur in kristalliner oder nicht kristalliner Form vorliegen können und bei Zuführung von Wärme im wesentlichen in die nichtkristalline Form umgewandelt werden, als Dichtmittel verwendet werden. Die wichtigste Anforderung für die Verwendung von klebenden Dichtmitteln besteht darin, daß sie während der nachfolgenden Erwärmung fließfähig bleiben müssen, damit eine spannungsfreie Rückverformung der Bandes erfolgen kann, Hohlräume ausgefüllt werden können und eine Dichtung zwischen der Außenseite des zu umhüllenden Gegenstandes und der Umhüllung selbst entsteht, wenn diese schrumpft. Als Dichtmittel (Heißkleber) zur mindestens teilweisen Beschichtung der Unterlage können je nach Aufgabe Isobutylpolymere wie z. B. Polyisobutylene, Polybutene und Butylkautschuk vernetzt oder unvernetzt, modifizierter Butylkautschuk, wie halogenerter Butylkautschuk, Terpolymere unter sich oder in Kombination mit Füllstoffen wie Ruß, Glimmer, Graphit, Talkum, Aluminiumtrihydrat, Ton, Silikonhydrate, Kalziumsilikate, Silikataluminate, Magnesiumcarbonat, Kalziumcarbonat usw. verwendet werden. Weitere geeignete Heißkleber sind z. B. auf der Basis von Nitrilkautschuken, Styrol-Butadien-Kautschuken (SBR), Styrol-Isopren-Kautschuken, Neoprenen, Polyurethanen, Äthylenvinylacetat, Acrylaten, wie Äthylänet-

hylacrylat, Silikonen, Polyvinylacetat, Epoxiden, Aminosäuren, Leimen auf organischer Basis, Polypropylen, amorphe Polypropylene und Polyvinylacetat aufgebaut. Diese Klebstoffe können Hot-Melt-Typen, Kontaktkleber, als Schutzüberzug wirkende Klebstoffe, wärmehärtende Klebstoffe, druckempfindliche Haftkleber, vernetzte Klebstoffe oder Zweikomponentenklebstoffe auf Epoxid-, Acrylat- oder Polymerbasis sein. Diese Klebesysteme können auch in zahlreichen Variationen eingesetzt werden; so ist z. B. ein druckempfindliches, zweiseitig selbstklebendes Band verwendbar, dessen dünnes Polymer-Trägermaterial beidseitig mit einer Haftschrift versehen ist.

Diese Heißkleber sind auf der mit dem zu bedeckenden Gegenstand in Berührung zu bringenden Seite des Schrumpfstückes aufgebracht, können jedoch auch in Folienform oder als flüssige Paste, in Kittform oder in Schaumträger eingebracht appliziert werden.

Nach Durchlauf eines Kühltunnels können die vom Heißkleber freigelassenen Regionen des beschichteten Bandes z. B. mit einem, mit einem abziehbaren Deckblatt bedeckten Fixierklebband belegt werden.

Der aufgetragene Fixierklebstoff hat vor allem die Aufgabe, die Bandage oder Manschette axial auf dem zu ummantelnden Gegenstand zu positionieren, wobei es sich um eine korrekturfähige Fixierung handelt.

Die Ummantelung zeigt also keine Neigung zu Gleit- oder Kriechbewegungen im Kontaktbereich ihrer Umhüllung, wie dies etwa durch schlauchförmige Umhüllungen und statisch fixierte, starre Wrap-Around der Fall ist.

Vom Fixierklebstoff wird eine sehr hohe Wärmestabilität verlangt, denn er darf sich keinesfalls während des Schrumpfvorganges von der Unterlage lösen oder sich kräuseln, und er muß bei den hohen Strumpftemperaturen, welche an der Oberfläche 160°C übersteigen können, die auftretenden Schrumpfkraften auffangen ohne abzurutschen, sich zu verschieben oder thermische Zersetzungsreaktionen, wie Blasen-, Falten- oder Porenbildung aufzuweisen.

Fixierklebstoffe, die diesen Anforderungen entsprechen, sind meist auf Acrylat- oder Silikon-Kautschukbasis aufgebaut und sollten folgenden Anforderungen entsprechen:

Überlappungsverklebungen:

60 mm Breite \times 25 mm Tiefe eines γ -vernetzten Bandes

Bedingungen:

500 gr Last bei 160°C mindestens 15' Standvermögen ohne abzurutschen oder sich zu verschieben

5 Kg Last bei Raumtemperatur 8 Std.

Die Filmstärke eines solchen Fixierklebstoffes liegt im allgemeinen in der Größenordnung von 0,01 — 0,5 mm.

Der Fixierklebstoff kann auch ein Material sein, das bei Umgebungstemperatur druckempfindlich ist, bei steigender Temperatur jedoch druckempfindlich wird. In diesem Fall kann der mit Klebstoff versehene Bereich thermisch aktiviert werden, damit der Klebstoff seinen Tack entwickelt und die beiden sich überdeckenden Folienteile miteinander verbindet. In diesem Fall wird der Klebstoff durch direkte Hitzeeinwirkung aktiviert, bevor der Schrumpfprozeß beendet ist.

Der Schrumpfstück kann sodann in Band-, Folien- oder Manschettenabschnitte gewünschter Form und Größe geschnitten werden. Je nach Anwendungsgebiet und Applikationsverfahren können Form und Abmessungen dieser Abschnitte den jeweiligen Erfordernissen angepaßt werden. Positioniert wird dieser gebrauchsfertige, schrumpfbare Artikel (z. B. Band, Folie, Manschette usw.) auf dem zu umhüllenden Gegenstand mit dem hochthermostabilen Fixierklebstoff, der auf den Stirnseiten des Artikels angebracht ist. Nach Abziehen der Schutzfolie der Fixierklebstreifen wird der Artikel axial auf dem Gegenstand fixiert, wobei diese Klebung korrekturfähig bleibt; die Manschette, Bandage, Folie oder dergleichen wird daraufhin unter leichtem Zug radial und/oder schräg überlappend je nach Funktion um den Gegenstand (z. B. Leitung, Rohr usw.) aufgebracht. Das Ende des Artikels wird sandwichförmig mit Hilfe des zweiten Fixierstreifens endpositioniert. Auch diese Verklebung ist bis zur thermischen Rückstellung der aufgetragenen Ummantelung korrigierbar. Die anschließende Verschmelzung und Schrumpfung der Ummantelung kann lokal, partiell und/oder über die gesamte Kontaktzone der Umhüllung erfolgen, z. B. mittels eines Brenners oder Heißluft gebläse, bis die gewünschte Schrumpfung erreicht ist. Nach Abkühlung entsteht eine fest mit der Unterlage verbundene, isolierte, luft- und wasserdichte, hochthermostabile, witterungsbeständige Bandage oder Umhüllung. Im Gegensatz zu bekannten Produkten, die starr sind, erfolgt die Verbindung ohne Verschiebung oder Abrutschen vollständig spannungsfrei.

In spezifischen Applikationen kann eine derartige Ummantelung auch nur selektiv in begrenzten Bereichen der klebstoffbeschichteten Bandabschnitte, Folien, Manschetten und dergleichen über die Kontaktzonen geführt werden, wobei die thermische Positionierung nach Vollzug des Schrumpfprozesses stabil fixiert bleibt. Infolge der Erwärmung, die für das Aufschrumpfen der Ummantelung auf dem Gegenstand sorgt, entstehen im Verbund Anfangsspannungen, die aufgrund der Überlappingsstruktur und der hohen Homogenität der Vernetzung infolge der Abwesenheit von Sauerstoff während der Vernetzung, erwartungsgemäß kompensiert werden. Dieser Verbund weist bedeutend höhere Festigkeiten, Stabilität und Abschirmungsvermögen auf als dies durch übliche Systeme erzielt wird.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Beispiels von Reparaturmanschetten näher erläutert.

Beispiel

Reparaturmanschetten für Kabel, Leitungen, Rohre mit defekter Isolation bzw. Schutzhüllen wurden wie folgt hergestellt und verwendet.

Zur Herstellung des Compound für den Schrumpfstück (Folie, Band, Manschette und dergleichen) wurden verwendet:

<u>Gemisch</u>		<u>Gewichtsteile</u>	
I	Lupolen 4261	15 - 30	
	Lucalen A 2710H (BASF)	15 - 30	5
II	Lucalen A 2910M (BASF)	25 - 50	
	Fuzabond HB 226 (DuPont)	5	10
III	Russbatch Rkk EVA 50/101 (Degussa)	10	
	Nordel 2744 (DuPont)	32 - 40	15
	Bynel 3101 (DuPont)	3,0	
IV	Vinyzene (Ventron/Akzo)	0,4	20
	Agerite MA (Vanderbilt)	2	
	Triallysisocyanurat	4	25

wobei die Gemische I, II und III zusammen 95 Gewichtsteile ausmachen. In einer Extruderschnecke wurden die obigen Gemische in der obigen Reihenfolge zugeführt, bei einer Temperatur von 140° bis 190°C zu einer einheitlichen Schmelze verarbeitet und anschließend zu einem Granulat von 2 bis 4 mm Korngröße extrudiert, welches in Säcke abgepackt wurde.

Zur Herstellung eines Schrumpfstücks, z. B. in Form einer Schrumpffolie, eines Schrumpfbandes oder einer Schrumpfmanschette, von 0,6 mm Dicke wurde das obige Granulat in einem Extruder wieder auf eine Temperatur von 170°—190°C erhitzt und die Schmelze durch eine Breitschlitzdüse zu einer Folie von 120 mm Breite und 1,8 mm Dicke extrudiert. Dieser Artikel wurde in eine Reckvorrichtung geführt und zur halben Bandbreite gereckt.

Die anschließende Vernetzung unter Inertgasatmosphäre und/oder Vakuum, unter Ausschluß von Luft und Sauerstoff, und unter Einwirkung der Strahlung einer Kobaltquelle oder Elektronenstrahlen-Scanner bei einer Dosis von 200 kGy ergibt ein Schrumpfmateriale, das bei 200°C um 45—10% schrumpft und das die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Eigenschaften aufweist. Als Vergleich enthält diese Tabelle die entsprechenden Werte eines Produktes gleicher Zusammensetzung, das unter Luftatmosphäre auf gleiche Weise vernetzt wurde und bei 200°C um 25% schrumpft.

Prüfungen	Norm	Soll	Ist		
			Elektronenstrahlvernetzung		
			Luft	N ₂ 120 kGy	N ₂ 50 kGy
Zugfestigkeit	DIN 53 455	> 12 N/mm ²	20,1 N/mm ²	20,7 N/mm ²	18,7 N/mm ²
Reissdehnung	DIN 53 455	> 200%	409%	399%	555%
Wärmealterung (168 h bei 150°C)					
Zugfestigkeit	DIN 53 455	> 12 N/mm ²	16,6 N/mm ²	17,3 N/mm ²	18,6 N/mm ²
Reissdehnung	DIN 53 455	> 200%	341%	323,6%	477,5%
Russgehalt	DIN VDE 0472	2%	3,51%	3,51%	3,51%
Elektrische Durchschlag- festigkeit	DIN 53 481	> 12 KV/mm	28,8 KV/mm	30,1 KV/mm	28,3 KV/mm
Kältebruchbe- ständigkeit	DIN 53 453	kein Bruch	i.O.	i.O.	i.O.

Das derart erhaltene Bandmaterial wurde nun auf einem Haspel aufgewickelt und einer Beschichtungsmaschine zugeführt, in welchem es absatzweise einseitig in einer Länge von 70 cm mit 0,3 kg/m² Hotmelt TPX 20037 (Henkel) beschichtet wurde, wobei jeweils ein Zwischenraum von 30 mm unbeschichtet blieb. Nach Durchlaufen der Kühltrommel wurden die unbeschichteten Zwischenräume mit einem 30 mm breiten Selbstklebeband Scotch (3M), Art 9485 versehen, das an seiner Oberseite mit einem Silikon-Abdeckblatt bedeckt war. Schließlich wurde die Bahn derart in Abschnitte von 100 mm Länge geschnitten, daß das Selbstklebeband auf dem einen Rand des Abschnitts eine Breite von 5 mm, auf dem anderen Rand eine Breite von 25 mm aufwies. Die erhaltenen gebrauchsfertigen Abschnitte können zu beliebigen Packungen abgepackt werden.

Das aufgebrachte Selbstklebeband, welches einen thermostabilen Fixierklebstoff enthält, der an beiden Enden der Bandabschnitte aufgebracht ist, dient zur korrigierbaren Positionierung auf dem zu umwickelnden Gegenstand. Ein geeigneter Fixierklebstoff, wie er in Fachkreisen bekannt ist, kann selbstverständlich auch direkt auf die Bandunterlage aufgebracht werden.

In den beiliegenden Zeichnungen stellt

Fig. 1 einen Vergleich des Vernetzungsverlaufes des im Beispiel erhaltenen Unterlagenmaterials mit derselben Strahlenmenge in Abhängigkeit von der Strahlendosis, wobei die untere Kurve (---) die bei Vernetzung in Luft erhaltenen Werte darstellt, während die obere Kurve (-----) die Werte bei Vernetzung unter Stickstoffatmosphäre festhält und die Bestimmung nach DIN Nr. 53 455 erfolgte, und

Fig. 2 den Einfluß der Vernetzung unter Sauerstoffausschluß auf die Wärmealterung des erhaltenen Unterlagenmaterials dar.

Aus den Werten der Tabelle und der Zeichnungen ist die Verbesserung der Eigenschaften durch Vernetzung unter Sauerstoffausschluß klar ersichtlich.

Patentansprüche

1. Schrumpfbarer Artikel, welcher eine Unterlage aus einem in der Wärme schrumpfbaren strahlenvernetzten, thermoplastischen Kunststoff aufweist, welche einseitig mindestens teilweise mit einem klebenden Dichtmittel beschichtet ist, das in der Wärme fließfähig bleibt, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffunterlage unter annähernd vollständigem Ausschluß von Sauerstoff vernetzt ist.
2. Bandabschnitt aus einem Artikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er an zwei gegenüberliegenden Enden mit einem thermostabilen Fixierklebstoff versehen ist.
3. Verfahren zur Herstellung des Artikels nach Anspruch 1, bei welchem man aus einem Polymeren-Com-

pound einen Formteil herstellt, diesen rekt und strahlenvernetzt und den erhaltenen Formteil sodann einseitig mindestens teilweise in vorbestimmten Abständen mit einem Dichtungsmittel beschichtet, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzung unter annäherndem Ausschluß von Sauerstoff erfolgt.

4. Verwendung eines Artikels nach Anspruch 1 oder eines Bandabschnittes nach Anspruch 2 zur Reparatur defekter Leitungsisolationen oder zur Herstellung von Isolationen elektrischer Leitungen.

5. Schrumpfbarer Artikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzung unter Inertgasatmosphäre z. B. Stickstoff- oder Edelgasatmosphäre und/oder unter Vakuum erfolgt.

6. Bandabschnitt nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß er auf einem Artikel nach einem der Ansprüche 1 oder 5 besteht und an zwei gegenüberliegenden Enden mit Selbstklebebandern versehen ist.

7. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Reckungsverhältnis und der Vernetzungsgrad derart gewählt werden, daß ein bestimmtes Schrumpfvormögen, insbesondere ein solches von 5—45% erzielt wird.

8. Verfahren nach Patentanspruch 3 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die unbeschichteten Stellen des Formteils mit einem Fixierkleber, z. B. einem Selbstklebeband bedeckt werden.

9. Verfahren nach Patentanspruch 3 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß der erhaltene Artikel in Abschnitte gewünschter Form und Größe geteilt wird.

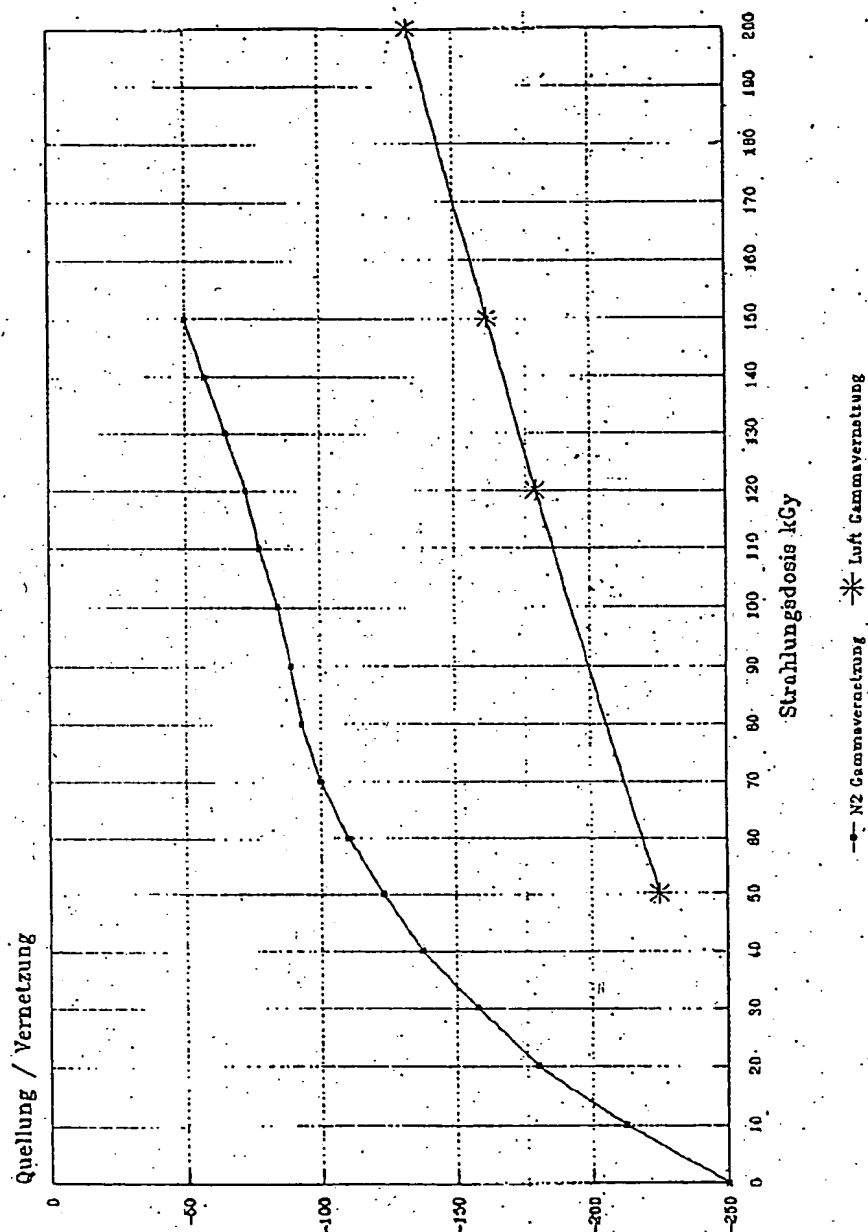
10. Verwendung nach Patentanspruch 4 als Korrosionsschutzüberzug.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

FIG. 1.

Verhältnis Strahlungsdosierung / Quellung



BEST AVAILABLE COPY

Wärmealterung 168h / 150°C
bei 120 kGy / 50 kGy

FIG. 2

